

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-308300

出 願 人

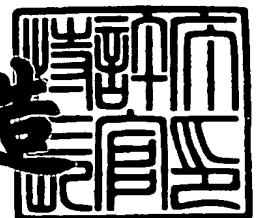
Applicant(s):

ソニー株式会社

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3077572

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000805002

【提出日】 平成12年10月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 細谷 守

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 福嶋 弦

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プールの可否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極活物質の製造方法及び非水電解質電池の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、Mは、Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B及びNbからなる群より選ばれた少なくとも1種を表す。また、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ である。) で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、上記混合工程で得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、上記ミリング工程でミリングを施した混合物を所定の密度に圧縮する圧縮工程と、上記圧縮工程で圧縮された混合物を焼成する焼成工程とを備え、

上記焼成前の何れかの工程で炭素材料を添加し、

上記圧縮工程において、上記混合物の密度を 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とすること

を特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項2】 正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池の製造方法であって、

一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、Mは、Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B及びNbからなる群より選ばれた少なくとも1種を表す。また、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ である。) で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、上記混合工程で得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、上記ミリング工程でミリングを施した混合物を所定の密度に圧縮する圧縮工程と、上記圧縮工程で圧縮された混合物を焼成する焼成工程とを経るとともに上記焼成前の何れかの工程で炭素材料を添加し、

上記圧縮工程において、上記混合物の密度を 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とすることにより上記正極活物質を製造すること

を特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項3】 上記非水電解質として液系電解質を用いること

を特徴とする請求項2記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項4】 上記非水電解質としてポリマー電解質を用いることを特徴とする請求項2記載の非水電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムを可逆的にドーブ及び脱ドーブ可能な正極活物質及びこの正極活物質を用いた非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、且つ経済的に使用できる電源として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、非水電解質二次電池等が知られている。

【0003】

上述したような二次電池の中でも特に、非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池は、高出力、高エネルギー密度等の利点を有している。

【0004】

リチウムイオン二次電池は、少なくともリチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極及び負極と、非水電解質とから構成されており、その充電反応は、正極においてリチウムイオンが電解液中にデインターカレーションし、負極では負極活物質中にリチウムイオンがインターカレーションすることによって進行する。逆に、放電する場合には、上記の逆反応が進行し、正極においては、リチウムイオンがインターカレーションする。すなわち、正極からのリチウムイオンが負極活物質に出入りする反応を繰り返すことによって充放電を繰り返すことができる。

【0005】

現在、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、高エネルギー密度、高電圧を有すること等から、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等が用いられている。しかし、これらの正極活物質は、クラーク数の低い金属元素をその組

成中に有しているため、コストが高くつく他、安定供給が難しいという問題がある。また、これらの正極活物質は、毒性も比較的高く、環境に与える影響も大きいことから、これらに代わる新規正極活物質が求められている。

【0006】

これに対し、オリビン構造を有する LiFePO_4 をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いることが提案されている。 LiFePO_4 は、体積密度が 3.6 g/cm^3 と大きく、 3.4 V の高電位を発生し、理論容量も 170 mAh/g と大きい。また、 LiFePO_4 は、初期状態で、電気化学的に脱ドーブ可能な Li を、 Fe 原子 1 個あたりに 1 個含んでいるので、リチウムイオン二次電池の正極活物質として有望な材料である。しかも LiFePO_4 は、資源的に豊富で安価な材料である鉄をその組成中に有しているため、上述の LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等と比較して低コストであり、また、毒性も低いため環境に与える影響も小さい。

【0007】

しかしながら、 LiFePO_4 の電子伝導率は低いため、 LiFePO_4 を正極活物質として用いた場合、電池の内部抵抗が増大することがある。その結果、電池の内部抵抗の増大に起因して電池の閉回路時の分極電位が大きくなり、電池容量が減少してしまうという問題がある。また、 LiFePO_4 の真密度は従来の正極材料と比較して低いため、 LiFePO_4 を正極活物質として用いた場合、活物質充填率を十分に高めることができず、電池のエネルギー密度を十分に高めることができないという問題がある。

【0008】

そこで、 LiFePO_4 よりも電子伝導性に優れる正極活物質として、オリビン構造を有し、一般式 Li_xFePO_4 (ただし、 $0 < x \leq 1$ である。) で表される化合物と炭素材料との複合体 (以下、 LiFePO_4 炭素複合体と称する。) を正極活物質として使用することが提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、正極活物質である Li_xFePO_4 炭素複合体中に不純物が残留して

いる場合、不純物は、電池反応には寄与しないため、電池特性が低下してしまう。そこで、電池特性の向上を図るためには、不純物の残留していない Li_xFePO_4 炭素複合体を製造する、すなわち Li_xFePO_4 炭素複合体の単相合成をする必要がある。

【0010】

Li_xFePO_4 炭素複合体を製造する方法としては、 Li_xFePO_4 の合成原料を混合し、ミリングを施し、所定の温度で焼成し、且つ何れかの時点で炭素材料を添加する方法が提案されている。

【0011】

しかしながら焼成工程において合成反応を円滑に進行させることは困難であり、 Li_xFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実に行う手法は確立されていない。したがって、単相合成された Li_xFePO_4 炭素複合体を用いた非水電解質電池も実現されていない。

【0012】

そこで、本発明は、上述した従来の実情に鑑みて創案されたものであり、一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物と炭素材料との複合体を確実に単相合成し、優れた電池容量を有する正極活物質の製造方法及び高電池容量を有する非水電解質電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、Mは、Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B及びNbからなる群より選ばれた少なくとも1種を表す。また、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ である。) で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、混合工程で得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、ミリング工程でミリングを施した混合物を所定の密度に圧縮する圧縮工程と、圧縮工程で圧縮された混合物を焼成する焼成工程とを備え、焼成前の何れかの工程で炭素材料を添加し、圧縮工程において、混合物の密度を 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とすることを特徴とする

ものである。

【0014】

以上のような正極活物質の製造方法では、ミリング工程と焼成工程との間にミリングを施した混合物、すなわち正極活物質の合成原料を所定の密度、すなわち 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とする圧縮工程を備えている。これにより、焼成工程に投入される混合物同士、すなわち正極活物質の合成原料同士の間の空間が減少し、合成原料同士が接触する接触面積が十分に確保される。そして、合成原料同士の接触面積を十分に確保した状態で焼成を施すことにより、合成反応の反応効率が向上し、正極活物質、すなわち $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ と炭素の複合体の単相合成が確実に行われる。したがって、この正極活物質の製造方法によれば、高電池容量を有する正極活物質の作製が可能とされる。

【0015】

また、上述の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池の製造方法であって、一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、Mは、Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B及びNbからなる群より選ばれた少なくとも1種を表す。また、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ である。) で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、混合工程で得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、ミリング工程でミリングを施した混合物を所定の密度に圧縮する圧縮工程と、圧縮工程で圧縮された混合物を焼成する焼成工程とを経るとともに焼成前の何れかの工程で炭素材料を添加し、圧縮工程において、混合物の密度を 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とすることにより正極活物質を製造することを特徴とするものである。

【0016】

以上のような非水電解質電池の製造方法では、正極活物質を製造する際に、ミリング工程と焼成工程との間にミリングを施した混合物、すなわち正極活物質の合成原料を所定の密度、すなわち 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とする圧縮工程を備えている。これにより、焼成工程に投入される混合物同士、

すなわち正極活物質の合成原料同士の間が減少し、合成原料同士が接触する接触面積が十分に確保される。そして、合成原料同士の接触面積を十分に確保した状態で焼成を施すことにより、合成反応の反応効率が向上し、正極活物質、すなわち $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ と炭素の複合体の単相合成が確実に行われる。したがって、この非水電解質電池の製造方法によれば、高電池容量を有する正極活物質を得ることができるため、高電池容量を備えた非水電解質電池が実現される。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、本発明は、以下の記述に限定されるものではなく、本発明を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

【0018】

本発明を適用して製造される非水電解液電池 1 は、図 1 に示すように、負極 2 と、負極 2 を収容する負極缶 3 と、正極 4 と、正極 4 を収容する正極缶 5 と、正極 4 と負極 2 との間に配されたセパレータ 6 と、絶縁ガスケット 7 とを備え、負極缶 3 及び正極缶 5 内に非水電解液が充填されてなる。

【0019】

負極 2 は、負極活物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活物質として、リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な材料を用いる場合には、負極 2 は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

【0020】

リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドーブされた導電性高分子、炭素材料や金属酸化物などの層状化合物を用いることができる。

【0021】

負極活物質層に含有される結着剤としては、この種の非水電解液電池において負極活物質層の結着剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0022】

負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部負極となる。

【0023】

正極4は、例えばアルミニウム箔等からなる正極集電体上に、リチウムを電気化学的に放出することが可能であり、且つ吸蔵することも可逆的に可能である正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。ここで、正極活物質層は、正極活物質を主体とし、必要に応じて結着剤や導電材等を含んでなるものである。

【0024】

正極活物質としては、詳細な製造方法は後述するが、オリビン構造を有し、一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、Mは、Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B及びNbからなる群より選ばれた少なくとも1種を表す。また、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ である。) で表される化合物と炭素材料との複合体、すなわち $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いる。

【0025】

以下、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ として LiFePO_4 を使い、これと炭素材料とからなる複合体、すなわち LiFePO_4 炭素複合体を正極活物質として用いる場合について説明する。

【0026】

LiFePO_4 炭素複合体は、 LiFePO_4 粒子の表面に、当該 LiFePO_4 粒子の粒径に比べて極めて小とされる粒径を有する炭素材料の粒子が多数個、付着してなるものである。炭素材料は導電性を有するので、炭素材料と LiFePO_4 とから構成される LiFePO_4 炭素複合体は、例えば LiFePO_4 と比較すると電子伝導性に優れている。すなわち、 LiFePO_4 炭素複合体は、 LiFePO_4 粒子の表面に付着する炭素粒子により電子伝導性が向上するので、 LiFePO_4 本来の容量を十分に引き出される。したがって、正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体を用いることにより、高容量を有する非水電解液電

池1を実現できる。

【0027】

LiFePO_4 炭素複合体における単位重量当たりの炭素含有量は、3重量%以上であることが好ましい。 LiFePO_4 炭素複合体における単位重量当たりの炭素含有量が3重量%未満である場合、 LiFePO_4 粒子の表面に付着している炭素粒子の量が十分でないため、電子伝導性向上の効果を十分に得ることができない虞がある。

【0028】

LiFePO_4 炭素複合体を構成する炭素材料としては、ラマン分光法において、グラファイト（以下、Grと称する。）のラマンスペクトルの波数 $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線に対する波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線の強度面積比A（D/G）が0.3以上であるものを好適に用いることができる。

【0029】

ここで、強度面積比A（D/G）は、図2に示すようにラマン分光法により測定された波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現するGピークと波数 $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現するDピークとのバックグラウンドを含まないラマンスペクトル強度面積比A（D/G）と定義する。また、バックグラウンドを含まないとは、ノイズ部分は含まないことを意味する。

【0030】

上述したように、Grのラマンスペクトルの数あるピークの中に波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に現れるGピークと波数 $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に現れるDピークと呼ばれる2つのピークが観察される。このうち、Dピークは、本来Gピーク由来のピークではなく、構造が歪んで構造の対称性が低くなったときに現れるラマン不活性のピークである。それゆえ、Dピークは、Grの歪んだ構造の尺度となり、DピークとGピークとの強度面積A（D/G）は、Grのa軸方向結晶子サイズ L_a の逆数と直線的関係を有することが知られている。

【0031】

このような炭素材料としては、具体的には、アセチレンブラック等の非晶質系

炭素材料を好ましく用いることができる。

【0032】

また、上述したような強度面積比 $A(D/G)$ が 0.3 以上である炭素材料は、例えば粉砕器で粉砕する等の処理を施すことで得ることができる。そして、粉砕時間を制御することにより、容易に任意の $A(D/G)$ を有する炭素材料を得ることができる。

【0033】

例えば、晶質炭素材である黒鉛は、遊星型ボールミル等の強力な粉砕器を用いて粉砕することで構造が容易に破壊されて非晶質化が進み、それにしただって強度面積比 $A(D/G)$ は増大する。つまり、粉砕器の運転時間を制御することによって任意の $A(D/G)$ 、すなわち 0.3 以上である炭素材料を容易に得ることが可能となる。したがって、粉砕を施すことにより、炭素材料として晶質炭素系材料等も好ましく用いることができる。

【0034】

また、 $LiFePO_4$ 炭素複合体の粉体密度は、 2.2 g/cm^3 以上であることが好ましい。 $LiFePO_4$ 炭素複合体は、その粉体密度が 2.2 g/cm^3 以上となる程度に合成原料に対してミリングが施されると、十分に微細化されたものとなる。したがって、正極活物質の充填率が向上し、高容量を有する非水電解液電池 1 を実現できる。また、 $LiFePO_4$ 炭素複合体は、上記粉体密度を満たすように微小化されているので、 $LiFePO_4$ の比表面積も増大しているといえる。つまり、 $LiFePO_4$ と炭素材料との接触面積を十二分に確保することができ、電子伝導性を向上させることが可能となる。

【0035】

$LiFePO_4$ 炭素複合体の粉体密度が 2.2 g/cm^3 未満である場合、 $LiFePO_4$ 炭素複合体は十分に圧縮されてないため、正極 4 における活物質充填率の向上が図れない虞がある。

【0036】

また、 $LiFePO_4$ 炭素複合体のブルナウアーエメットテラー（以下、BETと称する。）比表面積は、 $10.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。 Li

FePO_4 炭素複合体のBET比表面積を $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすると、単位重量当たりにおける LiFePO_4 の比表面積を十分に大きいものとしてすることができ、 LiFePO_4 と炭素材料との接触面積を大きくすることができる。したがって、正極活物質の電子伝導性を確実に向上させることができる。

【0037】

さらに、 LiFePO_4 炭素複合体の1次粒径は、 $3.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 LiFePO_4 炭素複合体の1次粒径を $3.1 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、単位重量当たりにおける LiFePO_4 の比表面積を十分に大きいものとしてことができ、 LiFePO_4 と炭素材料との接触面積を大きくすることができる。したがって、正極活物質の電子伝導性を確実に向上させることができる。

【0038】

正極活物質層に含有される結着剤としては、この種の非水電解液電池において正極活物質層の結着剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0039】

正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0040】

セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば $50 \mu\text{m}$ 以下が適当である。

【0041】

絶縁ガスケット7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスケット7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0042】

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【0043】

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチルラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

【0044】

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 を使用することが好ましい。

【0045】

なお、本発明を適用した非水電解質電池として、非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質を用いた場合にも適用可能である。ここで、固体電解質としては、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、ゲル状電解質等の高分子固体電解質の何れも用いることができる。ここで、無機固体電解質としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。また、高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物とからなり、その高分子化合物は、ポリ(エチレンオキサイド)や、同架橋体などのエーテル系高分子

、ポリ（メタクリレート）エステル系高分子、アクリレート系高分子等を単独、又は分子中に共重合、又は混合して用いることができる。この場合、例えばゲル状電解質のマトリックスとしては、非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子材料を用いることができる。このような高分子材料としては、例えば、ポリ（ビニリデンフルオロライド）や、ポリ（ビニリデンフルオロライド-CO-ヘキサフルオロプロピレン）等のフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキサイド）や、同架橋体などのエーテル系高分子、またポリ（アクリロニトリル）などを用いることができる。そして、これらの中でも特に、酸化還元安定性の観点からフッ素系高分子を用いることが好ましい。

【0046】

上述のように構成される非水電解液電池1の製造方法について、以下に説明する。

【0047】

まず、正極活物質として Li_xFePO_4 と炭素材料との複合体を、以下に示す製造方法に従って合成する。

【0048】

この正極活物質を合成するには、 Li_xFePO_4 の合成原料を混合して混合物とした後にミリングを施し、さらにこの混合物を圧縮した上で焼成し、且つ上記の焼成前の何れかの時点で炭素材料を添加する。 Li_xFePO_4 の合成原料としては、 Li_3PO_4 と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ただし、 n は水和数である。）とを用いる。

【0049】

以下、合成原料として、リン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）と、下記に示すようにして合成されるリン酸第一鉄八水和物（ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）とを用い、この合成原料に炭素材料を添加した後に種々の工程を行うことにより、 LiFePO_4 炭素複合体を合成する場合について説明する。

【0050】

まず、 LiFePO_4 の合成原料と炭素材料とを混合して混合物とする混合工程を行う。次いで、混合工程で得られた混合物にミリングを施すミリング工程を

行う。次いで、ミリングを施した混合物を圧縮する圧縮工程を行う。そして最後に圧縮工程で圧縮した混合物を焼成する焼成工程を行う。

【0051】

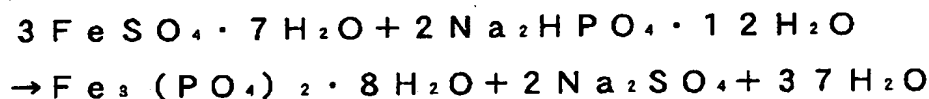
混合工程では、合成原料として、リン酸リチウムとリン酸第一鉄八水和物とを所定比で混合し、さらに炭素材料を添加して混合物とする。

【0052】

合成原料として用いるリン酸第一鉄八水和物は、硫酸鉄七水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を水に溶かしてなる水溶液に、リン酸水素二ナトリウム一二水和物 ($2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) を添加し、所定の時間放置することにより合成される。リン酸第一鉄八水和物の合成反応は、下記化1に示す反応式で表される。

【0053】

【化1】



【0054】

合成原料であるリン酸第一鉄八水和物には、その合成工程上、ある程度の Fe^{3+} が含まれている。合成原料に Fe^{3+} が残存すると、焼成により3価の Fe 化合物が生成されるため、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が妨げられてしまう。このため、焼成前の合成原料に還元剤を添加し、焼成時に合成原料中に含まれている Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元する必要がある。

【0055】

しかし、還元剤による Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元能力には限界があり、合成原料中の Fe^{3+} の含有率が多すぎる場合、 Fe^{3+} が還元されきれずに LiFePO_4 炭素複合体中に残存してしまうことがある。

【0056】

そこで、リン酸第一鉄八水和物中の鉄総量に対する Fe^{3+} の含有率を、61重量%以下とすることが好ましい。合成原料であるリン酸第一鉄八水和物中の鉄総

量に対する Fe^{3+} の含有率を 61 重量%以下と予め制限することにより、焼成時において Fe^{3+} を残存させることなく、すなわち Fe^{3+} に起因する不純物を生成させることなく、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実に行うことができる。

【0057】

なお、リン酸第一鉄八水和物を生成する際の放置時間が長いほど、生成物中の Fe^{3+} の含有率が多くなるので、放置時間を所定の時間に制御することにより、任意の Fe^{3+} の含有率を有するリン酸第一鉄八水和物を生成させることができる。また、リン酸第一鉄八水和物中の鉄総量に対する Fe^{3+} の含有率は、メスバウア測定法により測定することができる。

【0058】

また、合成原料に添加される炭素材料は、合成原料のリン酸第一鉄八水和物中に含まれる Fe^{2+} が大気中の酸素や焼成等により Fe^{3+} に酸化されたとしても、焼成時に Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元する還元剤として働く。したがって、合成原料に Fe^{3+} が残存していたとしても、不純物の生成が防止され、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が可能となる。さらに、炭素材料は、合成原料に含まれる Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化を防止する酸化防止剤として働く。すなわち、炭素材料は、焼成前又は焼成時において大気中及び焼成炉内に存在する酸素により、 Fe^{2+} が Fe^{3+} へ酸化されてしまうことを防止する。

【0059】

すなわち、炭素材料は、上述したように正極活物質の電子伝導性を向上させる導電材としての働きをするとともに、還元剤及び酸化防止剤として働く。なお、この炭素材料は、 LiFePO_4 炭素複合体の構成要素となるので、 LiFePO_4 炭素複合体の合成後に除去する必要がない。したがって、 LiFePO_4 炭素複合体の製造が効率化される。

【0060】

なお、 LiFePO_4 炭素複合体の単位重量あたりの炭素含有量は、3 重量%以上とすることが好ましい。 LiFePO_4 炭素複合体の単位重量あたりの炭素含有量を 3 重量%以上とすることにより、 LiFePO_4 が本来有する容量及び

サイクル特性を十分に引き出すことが可能となる。

【 0 0 6 1 】

ミリング工程では、混合工程で得られた混合物に、粉碎・混合を同時に行うミリングを施す。ここで、ミリングとは、ボールミルを用いた強力な粉碎・混合をいう。また、ボールミルとしては、例えばビーズミル、アトライターの公知のボールミルを用いる。

【 0 0 6 2 】

混合工程で得られた混合物にミリングを施すことにより、合成原料及び炭素材料を均一に混合することができる。また、ミリングを施すことにより合成原料を微細化すると、合成原料の比表面積を増大させることができる。したがって、原料同士の接触点が増大し、引き続く焼成工程における合成反応を速やかに進行させることが可能となる。

【 0 0 6 3 】

合成原料を含有する混合物にミリングを施すに際しては、粒子径 $3 \mu\text{m}$ 以上の粒子の粒度分布が体積基準の積算頻度にして 22% 以下となるようにすることが好ましい。合成原料の粒度分布を上記範囲とすることにより、合成原料は、表面積として、合成反応に十分な表面活性を得ることができる広さを有することとなる。これにより、焼成温度が例えば 600°C という合成原料の融点以下という低い温度であっても、反応効率が良好であり、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実に行うことができる。

【 0 0 6 4 】

また、 LiFePO_4 炭素複合体の粉体密度が 2.2 g/cm^3 以上となるように、ミリングを施すことが好ましい。上記粉体密度となるように合成原料を微小化することにより、 LiFePO_4 の比表面積を大きくすることができる。これにより、 LiFePO_4 と炭素材料との接触面積を大きくすることができ、正極活物質の電子伝導性を向上させることが可能となる。

【 0 0 6 5 】

したがって、合成原料を含有する混合物にミリングを施すことにより、高容量である非水電解液電池 1 を実現する正極活物質を製造することができる。

【0066】

圧縮工程では、ミリングを施した混合物を加圧することにより圧縮し、圧縮後の混合物の密度（以下、プレス密度という。） 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とする。混合物のプレス密度を 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 とすることにより LiFePO_4 の合成原料同士の間の空間を減らし、合成原料同士が接触する接触面積を十分に確保することができる。そして、合成原料同士の接触面積を十分に確保した状態で焼成を施すことにより、合成反応の反応効率を向上させることができ、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実に行うことができる。プレス密度が 1.71 g/cm^3 未満の場合には、合成原料同士の接触面積を十分に確保することができず、焼成工程での合成反応において良好な反応効率を得ることができない。また、プレス密度が 2.45 g/cm^3 を越える場合、焼成工程における合成反応が過度に進行してしまい、 LiFePO_4 粒子は著しく粒子成長してしまう。その結果、 LiFePO_4 炭素複合体の比表面積は小さくなり、導電材との、もしくは正極活物質同士の接触面積が小さいものとなるので、正極活物質の電子伝導性が悪くなってしまう。

【0067】

したがって、この正極活物質の製造方法では、ミリング工程と焼成工程との間にミリングを施した混合物、すなわち正極活物質の合成原料を所定の密度、すなわち 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とする圧縮工程を備えているため、正極活物質、すなわち LiFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実に行うことが可能となる。

【0068】

なお、ミリングを施した混合物を加圧し、圧縮する手段は特に限定されるものではなく、従来公知の手法を用いることができる。

【0069】

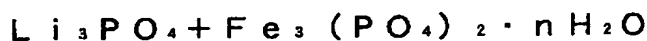
焼成工程では、圧縮工程で圧縮した混合物を焼成する。混合物を焼成することにより、リン酸リチウムとリン酸第一鉄八水和物とを反応させ、 LiFePO_4 を合成する。

【0070】

LiFePO_4 の合成反応は、下記化2に示す反応式で表される。なお、下記化に示す反応式においては、 Li_3PO_4 と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ただし、 n は水和数である。）とを反応させた場合を示す。

【0071】

【化2】



（ただし、 n は水和数であり、無水物のとき $n=0$ である。）



【0072】

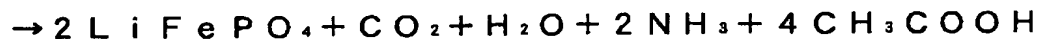
上記化2に示す反応式から明らかなように、合成原料として $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ を用いた場合、副生成物が生じない。また、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合、副生成物として無毒である水のみが生じる。

【0073】

ところで、従来は合成原料として炭酸リチウム、リン酸二水素アンモニウム及び酢酸鉄（II）を所定比で混合し、焼成し、下記化3に示す反応によって LiFePO_4 を合成していた。

【0074】

【化3】



【0075】

上記化3に示す反応式から明らかなように、従来の LiFePO_4 の合成方法では、焼成時に有毒なアンモニアや酢酸等の副生成物が生じていた。このため、これら有毒な副生成物を処理するための大規模な集気装置等の設備が必要となり、製造コスト上昇の原因となっていた。また、これらの副生成物が大量に生じるため、 LiFePO_4 の収率が低下していた。

【 0 0 7 6 】

しかしながら、合成原料として Li_3PO_4 と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ただし、 n は水和数である。) とを用いることにより、有毒な副生成物を生じることなく、目的物質である LiFePO_4 を得られる。言い換えると、従来の製造方法に比べて、焼成時における安全性が著しく向上する。また、従来では有毒な副生成物を処理するために大規模な処理設備が必要だったが、上述した製造方法では、副生成物が無毒である水なので、処理工程を大幅に簡略化でき、処理設備を縮小できる。したがって、従来の副生成物であるアンモニア等を処理する際に比べて、製造コストを大幅に削減することができる。さらにまた、上記化 2 に示す反応式から明らかなように、副生成物の生成が少量であるので、 LiFePO_4 の収率を大幅に向上させることができる。

【 0 0 7 7 】

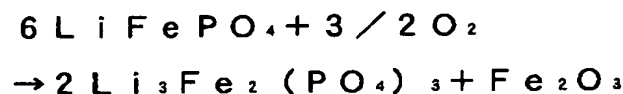
混合物の焼成を行う際の焼成温度は、上記の合成方法により $400^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ とすることが可能であるが、電池性能を考慮すると、 600°C 程度とすることが好ましい。焼成温度が 400°C 未満であると、化学反応及び結晶化が十分に進まず、合成原料である Li_3PO_4 等の不純物相が存在し、均一な LiFePO_4 を得られない虞がある。一方、焼成温度が 900°C を上回ると、結晶化が過剰に進行して LiFePO_4 の粒子が大きくなり、 LiFePO_4 と炭素材料との接触面積が減少し、電子伝導性が下がるため、十分な放電容量を得られない虞がある。

【 0 0 7 8 】

焼成時において、合成された LiFePO_4 炭素複合体中の Fe は 2 価の状態である。このため、合成温度である 600°C 程度の温度においては、 LiFePO_4 炭素複合体中の Fe は、焼成雰囲気中の酸素によって下記化 4 に示す反応式により Fe^{3+} に速やかに酸化されてしまう。これに起因して、3 価の Fe 化合物等の不純物が生成され、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が妨げられてしまう。

【 0 0 7 9 】

【化4】



【0080】

そこで、焼成雰囲気として窒素、アルゴン等の不活性ガス又は水素や一酸化炭素等の還元性ガスを用いるとともに、焼成雰囲気中の酸素濃度を、 LiFePO_4 炭素複合体中のFeが酸化されない範囲、すなわち1012ppm（体積）以下とすることが好ましい。焼成雰囲気中の酸素濃度を、1012ppm（体積）以下とすることにより、600℃程度の合成温度においてもFeの酸化を防止し、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実に行うことが可能となる。

【0081】

焼成雰囲気中の酸素濃度が1012ppm（体積）よりも高い場合には、焼成雰囲気中の酸素量が多すぎるため、 LiFePO_4 炭素複合体中のFeが Fe^{3+} に酸化されてしまい、これに起因して不純物が生成してしまうため、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が妨げられてしまう虞がある。

【0082】

焼成後の LiFePO_4 炭素複合体の取り出しについては、焼成後の LiFePO_4 炭素複合体の取り出し温度、すなわち LiFePO_4 炭素複合体を大気中に暴露する際の LiFePO_4 炭素複合体の温度は305℃以下とすることが好ましい。また、焼成後の LiFePO_4 炭素複合体の取り出し温度を204℃以下とすることがより好ましい。 LiFePO_4 炭素複合体の取り出し温度を305℃以下とすることにより、焼成後の LiFePO_4 炭素複合体中のFeが大気中の酸素により酸化され、不純物が生成されることを防止できる。

【0083】

焼成後に LiFePO_4 炭素複合体を十分に冷却しない状態で取り出した場合、 LiFePO_4 炭素複合体中のFeが大気中の酸素により酸化され、不純物が生成される虞がある。しかしながら、余り低い温度まで LiFePO_4 炭素複合体を冷却したのでは、作業効率の低下を招く虞がある。

【 0 0 8 4 】

したがって、焼成後の LiFePO_4 炭素複合体の取り出し温度を 305°C 以下とすることにより、焼成後の LiFePO_4 炭素複合体中の Fe が大気中の酸素により酸化されて不純物が生成されることを防止するとともに、作業効率も維持することが可能となり、電池特性として好ましい特性を有する LiFePO_4 炭素複合体を効率よく合成することができる。

【 0 0 8 5 】

なお、焼成後の LiFePO_4 炭素複合体の冷却は焼成炉内で行うが、このときの冷却方法は、自然冷却でも良く、また、強制冷却でも良い。ただし、冷却時間の短縮、すなわち、作業効率を考慮した場合には、強制冷却することが好ましい。そして、強制冷却する場合には、焼成炉内を上述した酸素濃度、すなわち 1012 ppm (体積) 以下とするように酸素と不活性ガスとの混合ガス、又は不活性ガスのみを焼成炉内に供給すれば良い。

【 0 0 8 6 】

上述のようにして得られた LiFePO_4 炭素複合体を正極活物質として用いた非水電解液電池 1 は、例えば次のようにして製造される。

【 0 0 8 7 】

負極 2 としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極 2 が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができる他、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質となる金属リチウムをそのまま負極 2 として用いることもできる。

【 0 0 8 8 】

正極 4 としては、まず、正極活物質となる LiFePO_4 炭素複合体と結着剤とを混合して正極合剤を調製し、溶媒中に分散させてスラリー状とする。

【 0 0 8 9 】

次に、得られたスラリー状の正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極 4 が作製される。上記正極合剤の結着剤とし

ては、公知の結着剤を用いることができる他、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0090】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

【0091】

そして、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット7を介して負極缶3と正極缶5とをかしめて固定することにより、コイン型の非水電解液電池1が完成する。

【0092】

以上のようにして作製された非水電解質電池1は、単相合成された LiFePO_4 複合体を正極活物質として用いているため、高電池容量を備えた非水電解質電池とされる。

【0093】

なお、上述したような本実施の形態に係る非水電解液電池1は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0094】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実験結果に基づいて説明する。ここでは、本発明の効果を調べるべく、 LiFePO_4 炭素複合体を合成し、得られた LiFePO_4 炭素複合体を正極活物質として用いて非水電解質電池を作製し、その特性を評価した。

【0095】

<実施例1>

正極活物質として LiFePO_4 複合体を合成した。この正極活物質の製造方法を以下に示す。

【0096】

まず、 Li_3PO_4 と $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ とを、リチウムと鉄との元素比率が1:1となるように混合し、アセチレンブラック粉末を焼成物全体の10重量%となるように添加して混合物とした。次に、混合物及び直径10mmのアルミナ製ボールを、質量比で混合物:アルミナ製ボール=1:200として体積容500ccのアルミナ製容器に投入し、ボールミル用回転架台に設置し、ボールミルを用いて下記に示す条件でこの混合物にミリングを施した。

【0097】

ボールミルミリング条件

容器回転速度:150rpm

運転時間 : 24h

次に、ミリングを施した後の混合物を500cc秤量して直径15.5mmのステンレスダースに投入し、手動の油圧プレス機で $2.0\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧してペレット状に成形した。ここで、混合物のプレス密度は、このペレットの厚さから体積を計算し、秤量したペレットの重量より求めた。

【0098】

最後にペレットをセラミックるつぼに入れ、窒素雰囲気中の電気炉にて600℃の温度で5時間焼成することにより LiFePO_4 炭素複合体を得た。

【0099】

このようにして得た LiFePO_4 炭素複合体を用い、 LiFePO_4 炭素複合体を85重量部、導電剤としてアセチレンブラックを10重量部、結着剤としてフッ素樹脂粉末であるポリ(ビニリデンフルオロライド)5重量部を混合した後、加圧成形してペレット状の正極とした。

【0100】

次いで、リチウム金属箔を正極と略同型に打ち抜くことにより負極とした。

【0101】

次いで、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 LiPF_6 を $1\text{mol}/\text{l}$ の濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0102】

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、直径 2 0 . 0 mm、厚み 1 . 6 mm の 2 0 1 6 型のコイン型テストセルを作製した。

【 0 1 0 3 】

< 実施例 2 >

ミリングを施した混合物を成形する際の圧力を $2 . 1 \text{ t} / \text{cm}^2$ としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【 0 1 0 4 】

< 実施例 3 >

ミリングを施した混合物を成形する際の圧力を $2 . 2 \text{ t} / \text{cm}^2$ としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【 0 1 0 5 】

< 実施例 4 >

ミリングを施した混合物を成形する際の圧力を $2 . 3 \text{ t} / \text{cm}^2$ としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【 0 1 0 6 】

< 実施例 5 >

ミリングを施した混合物を成形する際の圧力を $2 . 4 \text{ t} / \text{cm}^2$ としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【 0 1 0 7 】

< 比較例 1 >

ミリングを施した混合物を成形する際の圧力を $1 . 5 \text{ t} / \text{cm}^2$ としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【 0 1 0 8 】

< 比較例 2 >

ミリングを施した混合物を成形する際の圧力を $1 . 6 \text{ t} / \text{cm}^2$ としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【 0 1 0 9 】

<比較例 3>

ミリングを施した混合物を成形する際の圧力を 1.7 t/cm^2 としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0110】

<比較例 4>

ミリングを施した混合物を成形する際の圧力を 1.8 t/cm^2 としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0111】

<比較例 5>

ミリングを施した混合物を成形する際の圧力を 1.9 t/cm^2 としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0112】

上記において実施例 1 乃至実施例 5、比較例 1 乃至比較例 5 で合成した正極活物質に対して X 線回折測定を行った。その結果を表 1 に示す。なお、表 1 においては、JCPDS-No. 401499 に記載される粉末 X 線回折線と適合し、且つ他の回折線が確認されないものを LiFePO_4 の単相合成が行われたものとして○を記した。そして、JCPDS-No. 401499 に記載される粉末 X 線回折線と適合しない、又は適合しても他の回折線が確認されたものは、 LiFePO_4 の単相合成が行われなかったものとして×を記した。

【0113】

【表 1】

	成形圧力 (t/cm ²)	プレス密度 (g/cm ³)	合成成否	放電容量密度 (mAh/g)
比較例 1	1. 5	1. 4 5	×	2. 3
比較例 2	1. 6	1. 5 0	×	2. 6
比較例 3	1. 7	1. 5 4	×	3. 0
比較例 4	1. 8	1. 5 9	×	3. 3
比較例 5	1. 9	1. 6 5	×	3. 7
実施例 1	2. 0	1. 7 1	○	4. 1
実施例 2	2. 1	1. 7 3	○	4. 2
実施例 3	2. 2	1. 7 6	○	4. 2
実施例 4	2. 3	1. 7 7	○	4. 2
実施例 5	2. 4	1. 8 0	○	4. 2

【0114】

表 1 より、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力が 2. 0 t/cm²以上、すなわちプレス密度が 1. 71 g/cm³以上である実施例 1 乃至実施例 5 では、JCPDS-No. 401499 に記載される粉末 X 線回折線と適合し、且つ他の回折線が確認されておらず、LiFePO₄炭素複合体の単相合成が行われたことが判る。

【0115】

一方、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力が 1. 9 t/cm²以下、すなわちプレス密度が 1. 65 g/cm³以下である比較例 1 乃至比較例 5 では、図 3 に示すように焼成体中に Li₃PO₄や Li₃Fe₂(PO₄)₃などの JCPDS-No. 401499 に記載される粉末 X 線回折線以外の回折線が確認されたため、LiFePO₄炭素複合体の単相合成が行われなかったことが判る。これは、プレス密度が低すぎるため、LiFePO₄炭素複合体の合成原料同士の接触面積が十分に確保できていないため、LiFePO₄の合成反応が進行せず、焼成体中に不純物が残留してしまったためであると考えられる。

【0116】

以上のことより、上記の LiFePO_4 炭素複合体の合成法において、焼成工程に投入する LiFePO_4 炭素複合体の合成原料のプレス密度を 1.71 g/cm^3 以上とすることにより LiFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実に行うことができるといえる。

【0117】

また、以上のようにして作製した実施例 1 乃至実施例 5 及び比較例 1 乃至比較例 5 のコイン型テストセルについて、以下のようにして充放電試験を行い、初期放電容量密度を評価した。

【0118】

＜充放電試験＞

各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が 4.2 V になった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を 4.2 V に保ったまま充電を行った。そして、電流が 0.01 mA/cm^2 以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が 2.0 V まで低下した時点で放電を終了させた。なお、充電時、放電時ともに常温 (25°C) で行い、このときの電流密度は 0.1 mA/cm^2 とした。その結果を結果を表 1 に合わせて示す。

【0119】

表 1 から判るように、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力が 2.0 t/cm^2 以上、すなわちプレス密度が 1.71 g/cm^3 以上である実施例 1 乃至実施例 5 では、初期放電容量密度は、全てにおいて良好な値を示した。

【0120】

一方、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力が 1.9 t/cm^2 以下、すなわちプレス密度が 1.65 g/cm^3 以下である比較例 1 乃至比較例 5 では、初期放電容量密度は全て低い値を示した。これは、プレス密度が低すぎるため LiFePO_4 の合成が進行せず、正極活物質である LiFePO_4 炭素複合体が単相合成されず、電池反応に寄与する正極活物質量が少ないためであると考えられる。

【0121】

以上のことより、焼成工程に投入する LiFePO_4 炭素複合体の合成原料のプレス密度を 1.71 g/cm^3 以上とすることにより LiFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実に行うことができるため、初期放電容量密度に優れた正極活物質を得ることができ、初期放電容量密度に優れた非水電解質電池を実現できるといえる。

【0122】

次に、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を大幅に高めた場合について検討した。

【0123】

<実施例6>

ミリングを施した混合物を成形する際の圧力を高めるためにスレンレスダイスの直径を 10 mm とし、成形圧力を 4.8 t/cm^2 としたこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0124】

<実施例7>

ミリングを施した混合物を成形する際の圧力を高めるためにスレンレスダイスの直径を 10 mm とし、成形圧力を 5.0 t/cm^2 としたこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0125】

<比較例6>

ミリングを施した混合物を成形する際の圧力を高めるためにスレンレスダイスの直径を 10 mm とし、成形圧力を 5.3 t/cm^2 としたこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0126】

<比較例7>

ミリングを施した混合物を成形する際の圧力を高めるためにスレンレスダイスの直径を 10 mm とし、成形圧力を 5.5 t/cm^2 としたこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0127】

上記において実施例 6、実施例 7、比較例 6 及び比較例 7 で合成した正極活物質に対して X 線回折測定を行った。その結果を表 2 に示す。なお、表 2 においては、上記と同様に J C P D S - N o . 4 0 1 4 9 9 に記載される粉末 X 線回折線と適合し、且つ他の回折線が確認されないものを LiFePO_4 の単相合成が行われたものとして○を記した。そして、J C P D S - N o . 4 0 1 4 9 9 に記載される粉末 X 線回折線と適合しない、又は適合しても他の回折線が確認されたものは、 LiFePO_4 の単相合成が行われなかったものとして×を記した。

【0128】

【表 2】

	成形圧力 (t/cm ²)	プレス密度 (g/cm ³)	合成成否	放電容量密度 (mAh/g)
実施例 6	4. 8	2. 4 1	○	3. 9
実施例 7	5. 0	2. 4 5	○	3. 2
比較例 6	5. 3	2. 4 8	○	2. 3
比較例 7	5. 5	2. 5 0	○	2. 0

【0129】

表 2 より、全ての正極活物質において J C P D S - N o . 4 0 1 4 9 9 に記載される粉末 X 線回折線と適合し、且つ他の回折線が確認されておらず、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が行われたことが判る。これは、プレス密度が高いため、 LiFePO_4 炭素複合体の合成原料同士の接触面積が十分に確保でき、 LiFePO_4 の合成反応が良好に進行し、焼成体中に不純物が残留していないためであると考えられる。

【0130】

また、以上のようにして作製した実施例 6、実施例 7、比較例 6 及び比較例 7 のコイン型テストセルについて、上記と同様にして充放電試験を行い、初期放電容量密度を評価した。その結果を表 2 に合わせて示す。

【0131】

表 2 より、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力が 5. 0 t / c m

2、すなわちプレス密度が 2.45 g/cm^3 以下である実施例6及び実施例7では、良好な初期放電容量密度を示していることが判る。

【0132】

一方、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力が 5.3 t/cm^2 、すなわちプレス密度が 2.48 g/cm^3 以上である比較例6及び比較例7では、初期放電容量密度が低くなっていることが判る。これは、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 5.3 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 2.48 g/cm^3 まで高めてしまうと、 LiFePO_4 炭素複合体の合成原料同士の接触面積が大きくなりすぎてしまい、 LiFePO_4 の合成反応が過度に進行し、 LiFePO_4 粒子が著しく成長してしまう。その結果、 LiFePO_4 炭素複合体の比表面積が小さくなることにより LiFePO_4 炭素複合体と導電材との接触面積が減少してしまい、 LiFePO_4 炭素複合体の電子伝導性が低下したためであると考えられる。

【0133】

以上のことより、焼成工程に投入する LiFePO_4 炭素複合体の合成原料のプレス密度を 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とすることにより LiFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実に行うことができるため、初期放電容量密度に優れた正極活物質を得ることができ、初期放電容量密度に優れた非水電解質電池を実現できるといえる。

【0134】

次に、正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体以外の $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成し、これを用いた電池の特性評価を行った。

【0135】

<実施例8>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例1乃至実施例7と同様の効果が確認された。

【0136】

<実施例 9>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例 1 乃至実施例 7 と同様の効果が確認された。

【0137】

<実施例 10>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例 1 乃至実施例 7 と同様の効果が確認された。

【0138】

<実施例 11>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例 1 乃至実施例 7 と同様の効果が確認された。

【0139】

<実施例 12>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例 1 乃至実施例 7 と同様の効果が確認された。

【0140】

<実施例 13>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例 1 乃至実施例 7 と同様の効果が確認された。

【 0 1 4 1 】

< 実施例 1 4 >

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例 1 乃至実施例 7 と同様の効果が確認された。

【 0 1 4 2 】

< 実施例 1 5 >

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例 1 乃至実施例 7 と同様の効果が確認された。

【 0 1 4 3 】

< 実施例 1 6 >

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例 1 乃至実施例 7 と同様の効果が確認された。

【 0 1 4 4 】

< 実施例 1 7 >

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例 1 乃至実施例 7 と同様の効果が確認された。

【 0 1 4 5 】

< 実施例 1 8 >

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例 1 乃至実施例 7 と

同様の効果が確認された。

【0146】

<実施例19>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例1乃至実施例7と同様の効果が確認された。

【0147】

<実施例20>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例1乃至実施例7と同様の効果が確認された。

【0148】

<実施例21>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{PO}_4$ を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型テストセルを作製し、上記と同様にして充放電試験を行ったところ、上述した実施例1乃至実施例7と同様の効果が確認された。

【0149】

次に、ポリマー電池を作製し、特性を評価した。

【0150】

<実施例22>

まず、ゲル状電解質を以下に示すようにして作製した。まず、ヘキサフルオロプロピレンが6.9重量%の割合で共重合されたポリフッ化ビニリデンと、非水電解液と、ジメチルカーボネートとを混合し、攪拌、溶解させ、ゾル状の電解質溶液を調製した。次いで、ゾル状の電解質溶液に、ビニレンカーボネート（VC）を0.5重量%の割合で添加してゲル状電解質溶液とした。なお、非水電解液として、エチレンカーボネート（EC）と、プロピレンカーボネート（PC）と

を体積比で 6 : 4 の割合で混合した混合溶媒に LiPF_6 を 0.85 mol/kg の割合で溶解させたものを使用した。

【0151】

次いで、正極を以下に示すようにして作製した。まず、実施例 1 で作製した LiFePO_4 炭素複合体を 85 重量部、導電剤としてアセチレンブラックを 10 重量部、結着剤としてフッ素樹脂粉末であるポリ（ビニリデンフルオロライド）5 重量部とを混合して正極合剤を調製した後、N-メチルピロリドンを加えてスラリー状にしたものを準備した。次に、このスラリーを厚み $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔に塗布、加熱乾燥後、加圧工程を経て正極塗布箔を作製した。次に、この正極塗布箔の片面にゲル状電解質溶液を塗布後、乾燥して溶剤を除去した後、セルの径に準じて直径 1.5 mm の円形に打ち抜き、正極電極とした。

【0152】

次いで、負極を以下に示すようにして作製した。まず、黒鉛粉末にバインダーとしてフッ素樹脂粉末を 10 重量% 混合し、N-メチルピロリドンを加えてスラリー状にしたものを準備した。次に、このスラリーを銅箔に塗布、加熱乾燥後、加圧工程を経てセルの大きさに準じて直径 16.5 mm の円形に打ち抜き、負極電極とした。

【0153】

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。そして、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、直径 20 mm 、厚み 1.6 mm の 2016 型のコイン型リチウムポリマー電池を作製した。

【0154】

<実施例 23>

正極を作製する際に、実施例 5 で作製した LiFePO_4 炭素複合体を用いたこと以外は、実施例 22 と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製した。

【0155】

以上のようにして作製した実施例 22 及び実施例 23 のコイン型リチウムポリ

マー電池について、以下のようにして充放電サイクル特性試験を行い、初期放電容量密度及び30サイクル後の放電容量維持率を求めた。

【0156】

＜充放電サイクル特性試験＞

充放電サイクル特性は、充放電を繰り返した後の容量維持率により評価した。

【0157】

コイン型リチウムポリマー電池に対して定電流充電を行い、電池電圧が4.2Vになった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を4.2Vに保ったまま充電を行った。そして、電流が 0.01 mA/cm^2 以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が2.0Vまで低下した時点で放電を終了させた。

【0158】

以上の工程を1サイクルとして、これを30サイクル行い、1サイクル目及び30サイクル目における放電容量を求めた。そして、1サイクル目の放電容量（C1）に対する、30サイクル目の放電容量（C2）の比率（ $(C2/C1) \times 100$ ）を放電容量維持率として求めた。なお、充電時、放電時ともに常温（25℃）で行い、このときの電流密度は 0.1 mA/cm^2 とした。その結果を表3に示す。

【0159】

【表3】

	プレス密度 (g/cm^3)	初期放電 容量密度 (mAh/g)	30サイクル後の 放電容量維持率 (%)
実施例22	1.71	154	95.2
実施例23	1.80	155	94.9

【0160】

表3から判るように、実施例1及び実施例5の正極活物質を用いた実施例22及び実施例23は、初期放電容量密度、30サイクル後の容量維持率ともに良好

な値を示している。このことから、本発明に係る正極活物質は、非水電解質として非水電解液の代わりにゲル状電解質を用いた場合においても放電容量の向上という効果を得られることが確認された。

【0161】

次に、正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体以外の $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 炭素複合体を合成し、これを用いたポリマー電池の特性評価を行った。

【0162】

<実施例 2 4>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 2.0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例 2 2 と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にして充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例 2 2 及び実施例 2 3 と同様の効果が確認された。

【0163】

<実施例 2 5>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 2.0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例 2 2 と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にして充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例 2 2 及び実施例 2 3 と同様の効果が確認された。

【0164】

<実施例 2 6>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 2.0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例 2 2 と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にして充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例 2 2 及び実施例 2 3 と同

様の効果が確認された。

【0165】

<実施例27>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 2.0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例22と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にして充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例22及び実施例23と同様の効果が確認された。

【0166】

<実施例28>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 2.0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例22と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にして充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例22及び実施例23と同様の効果が確認された。

【0167】

<実施例29>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 2.0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例22と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にして充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例22及び実施例23と同様の効果が確認された。

【0168】

<実施例30>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を

2. 0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例 22 と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にして充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例 22 及び実施例 23 と同様の効果が確認された。

【0169】

<実施例 31>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 2.0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例 22 と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にして充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例 22 及び実施例 23 と同様の効果が確認された。

【0170】

<実施例 32>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 2.0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例 22 と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にして充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例 22 及び実施例 23 と同様の効果が確認された。

【0171】

<実施例 33>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 2.0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例 22 と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にして充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例 22 及び実施例 23 と同様の効果が確認された。

【0172】

<実施例 34>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 2.0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例 22 と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にして充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例 22 及び実施例 23 と同様の効果が確認された。

【0173】

<実施例 35>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 2.0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例 22 と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にして充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例 22 及び実施例 23 と同様の効果が確認された。

【0174】

<実施例 36>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 2.0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例 22 と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にして充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例 22 及び実施例 23 と同様の効果が確認された。

【0175】

<実施例 37>

正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体の代わりに、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{PO}_4$ 炭素複合体を用いて、ミリングを施した混合物を成形する際の成形圧力を 2.0 t/cm^2 、すなわちプレス密度を 1.71 g/cm^3 としたこと以外は実施例 22 と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製し、上記と同様にし

て充放電サイクル試験を行ったところ、上述した実施例 2 2 及び実施例 2 3 と同様の効果が確認された。

【0 1 7 6】

【発明の効果】

本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、M は、Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B 及び Nb からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を表す。また、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ である。) で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、上記混合工程で得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、上記ミリング工程でミリングを施した混合物を所定の密度に圧縮する圧縮工程と、上記圧縮工程で圧縮された混合物を焼成する焼成工程とを備え、上記焼成前の何れかの工程で炭素材料を添加し、上記圧縮工程において、上記混合物の密度を 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とするものである。

【0 1 7 7】

以上のような本発明に係る正極活物質の製造方法では、ミリング工程と焼成工程との間にミリングを施した混合物、すなわち正極活物質の合成原料を所定の密度、すなわち 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とする圧縮工程を備えているため、正極活物質、すなわち LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が確実に行うことができる。

【0 1 7 8】

したがって、この正極活物質の製造方法によれば、正極活物質の単相合成が可能とされ、高電池容量を有する正極活物質の製造方法を提供することが可能となる。

【0 1 7 9】

また、本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池の製造方法であって、一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、M は、Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B 及び Nb からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を表す。また、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ である。)

8である。)で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、上記混合工程で得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、上記ミリング工程でミリングを施した混合物を所定の密度に圧縮する圧縮工程と、上記圧縮工程で圧縮された混合物を焼成する焼成工程とを経るとともに上記焼成前の何れかの工程で炭素材料を添加し、上記圧縮工程において、上記混合物の密度を 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とすることにより上記正極活物質を製造するものである。

【0180】

以上のような本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、正極活物質を製造する際に、ミリング工程と焼成工程との間にミリングを施した混合物、すなわち正極活物質の合成原料を所定の密度、すなわち 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とする圧縮工程を備えているため、正極活物質、すなわち LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が確実に行うことができる。

【0181】

したがって、この正極活物質の製造方法によれば、正極活物質の単相合成が可能とされ、高電池容量を有する正極活物質が得られるため、高電池容量を備えた非水電解質電池の製造方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明を適用した非水電解質二次電池の一構成例を示す縦断面図である。

【図2】

炭素材料のラマンスペクトルピークを示す特性図である。

【図3】

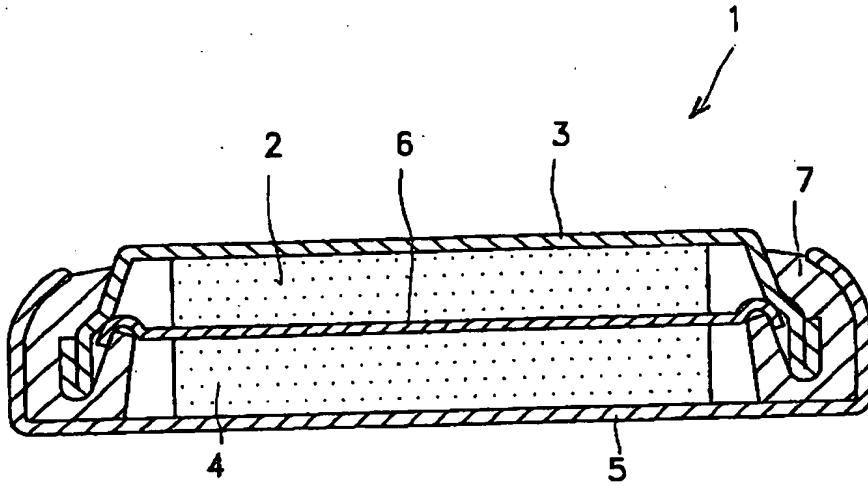
正極活物質のX線回折測定の結果を示す特性図である。

【符号の説明】

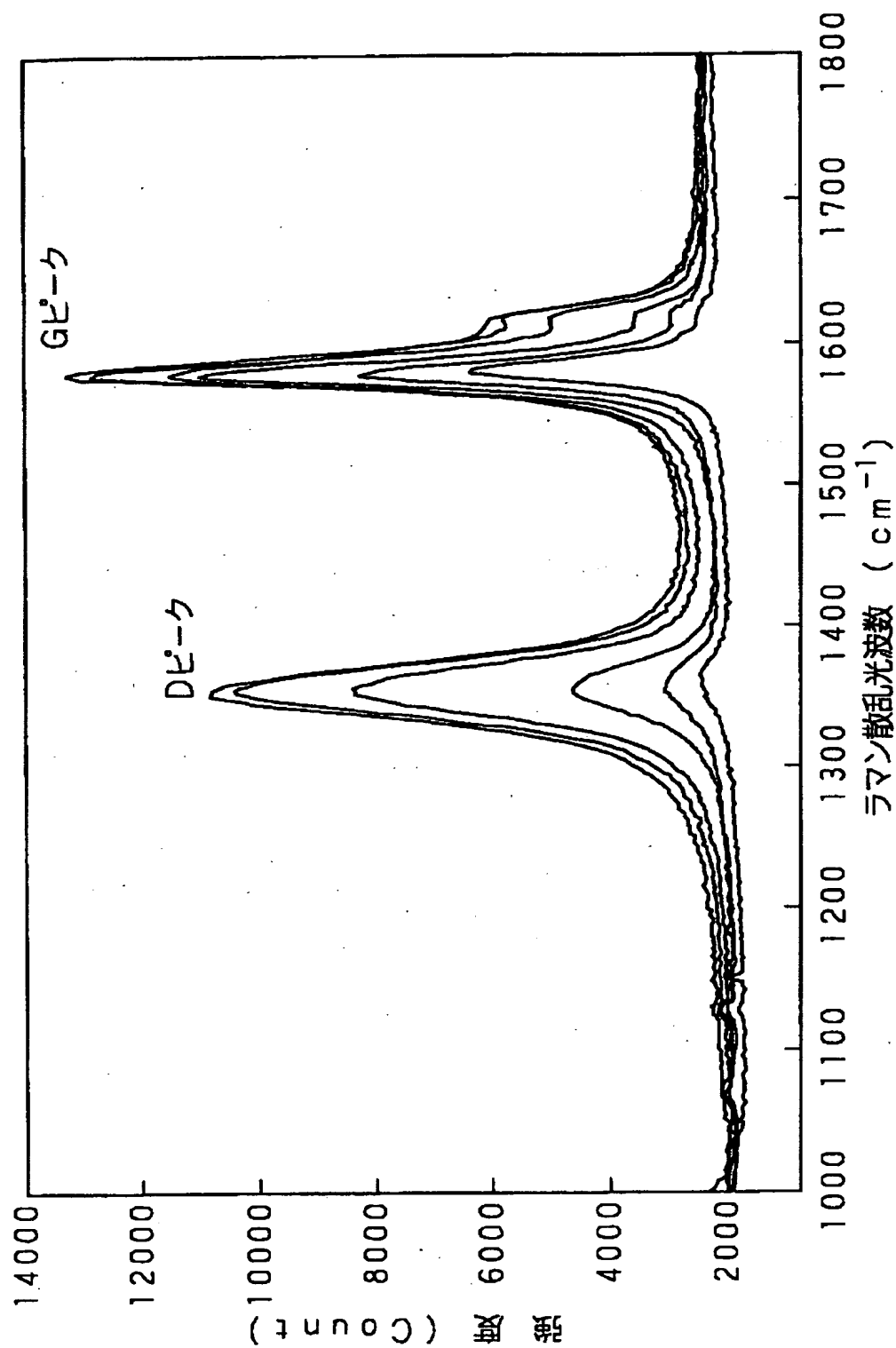
1 非水電解液電池、2 負極、3 負極缶、4 正極、5 正極缶、6 セパレータ、7 絶縁ガasket

【書類名】 図面

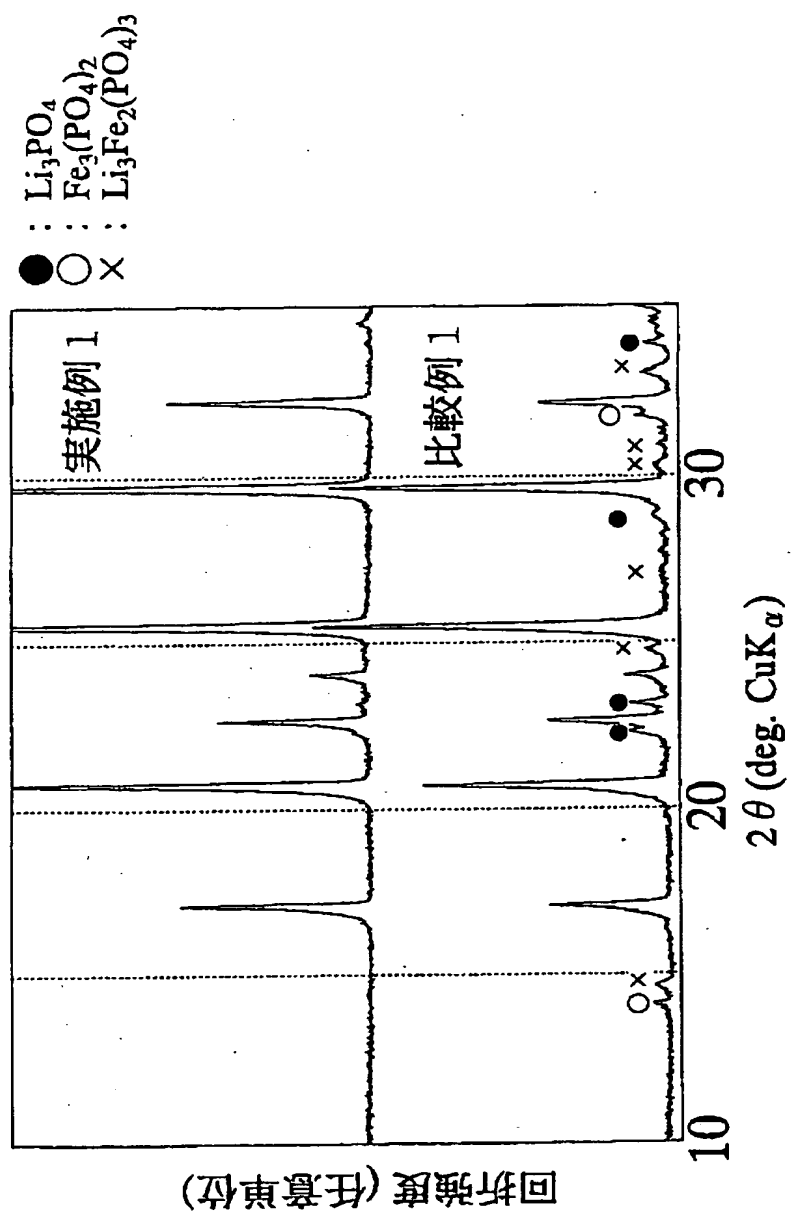
【図 1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物と炭素材料との複合体を確実に単相合成し、優れた電池特性を有する正極活物質の製造方法及び非水電解質電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物の合成原料を混合する混合工程と、上記混合工程で得られた混合物にミリングを施すミリング工程と、上記ミリング工程でミリングを施した混合物を所定の密度に圧縮する圧縮工程と、上記圧縮工程で圧縮された混合物を焼成する焼成工程とを備え、上記焼成前の何れかの工程で炭素材料を添加し、上記圧縮工程において、上記混合物の密度を 1.71 g/cm^3 以上 2.45 g/cm^3 以下とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社